

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.189.523

(21) N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.22638

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- (22) Date de dépôt 21 juin 1973, à 14 h 19 mn.
- (41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 4 du 25-1-1974.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.) C 22 b 7/00; B 01 d 13/00, 31/00;
C 22 b 11/04, 23/00.
- (71) Déposant : Société dite : HAGER & ELSASSER, résidant en République Fédérale d'Allemagne
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Jean-Michel Wagret, 10, rue de la Pépinière, 75008 Paris.
- (54) Procédé pour récupérer des matériaux de valeur à partir de bains de rinçage industriels.
- (72) Invention de :
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 21 juin 1972, n. P 22 30 243.8 au nom de la demanderesse.*

BAD ORIGINAL

1 L'invention concerne un procédé et un dispositif pour récupérer des matières de valeur, telles que des métaux précieux, des métaux et des substances semblables, à partir de bains de rinçage industriels.

5 La récupération de substances dissoutes dans des solutions aqueuses, qui sont utilisées avec des concentrations déterminées et dans des conditions définies, par exemple pour les finissages de tous types de matériaux, pose de grandes difficultés dans l'industrie. Ainsi on ne connaît pas encore jusqu'ici de procédé rentable pour récupérer le nickel qui se dépose en quantités importantes dans les bains de rinçage lors de la galvanisation. La 10 récupération de sels métalliques dans le finissage de surfaces métalliques, par exemple de sels de métaux précieux, platine, palladium, rhodium, or, argent, nickel, cuivre, zinc, chrome, cadmium, fer, aluminium etc. présente un grand intérêt. Ceci est valable aussi pour la récupération d'acides organiques, à partir des bains d'oxydation anodique de l'aluminium, par 15 exemple l'acide maléique, et des colorants organiques à partir de bains de rinçage pour la coloration de métaux.

La présente invention se propose de fournir un procédé rentable pour récupérer de telles substances dissoutes dans des solutions aqueuses. L'invention concerne en outre la récupération des substances citées ci-dessus ainsi que 20 par exemple de substances organiques et minérales à partir d'eaux usées de différentes branches de l'industrie, par exemple le traitement des aliments et l'industrie chimique, dans lesquelles il serait avantageux de récupérer les substances utiles au stade du déversement des eaux usées.

25 Ce problème est résolu, suivant l'invention, grâce au fait que le bain de rinçage est tout d'abord concentré puis est soumis à une osmose inversée. Ces bains de rinçage peuvent être constitués par des solutions aqueuses de tous types dans lesquelles sont dissoutes des substances qu'il est intéressant de récupérer, par exemple des métaux précieux ou simplement des métaux.

30 L'invention peut être utilisée de façon avantageuse avec des bains de rinçage dits économiques ou dormants étant donné qu'il y apparaît une concentration ou un enrichissement des matériaux. Etant donné que ce type de bain est immobile les quantités de liquide qui sont soumises à l'osmose inversée ne sont pas importantes.

- 1 Si l'on veut récupérer presque totalement les substances de valeur, le liquide doit être reconcentré, ce qui est obtenu en recyclant le concentré, le cas échéant avec interposition d'un réservoir de stockage dans la conduite.
5 d'amenée aux cellules d'osmose, ou en disposant au moins un autre étage d'osmose en aval des premières cellules d'osmose inversée, ou en enrichissant le concentré dans des évaporateurs à basse pression disposés en aval.

Habituellement, le concentré contient encore des substances nocives et un autre but de l'invention consiste à séparer les substances perturbatrices ou nocives du concentré obtenu par osmose inversée. Ceci peut être réalisé
10 dans un étage de purification branché en aval des cellules d'osmose et dans lequel le concentré est soumis à un traitement chimique ou à une précipitation, une flocculation, une adsorption, un traitement à l'aide de matières échangeuses d'ions, une filtration ou un traitement semblable. On peut aussi traiter de nouveau le concentré dans des cellules d'osmose faisant partie de l'étage
15 de purification, étant donné que, pour réutiliser les substances souhaitées, il est important d'éliminer les substances non souhaitées.

L'eau pure (perméat) utilisée pour l'osmose inversée peut être utilisée pour remplir les bains de rinçage dormants ou statiques ou par exemple être renvoyée dans le circuit de circulation d'eau dans le finissage de
20 surfaces métalliques où l'on utilise des bains de rinçage courants.

La réutilisation du perméat présente l'avantage que la consommation d'eau peut être maintenue très faible. En outre, le procédé de récupération suivant l'invention présente l'avantage que la concentration du bain de rinçage dormant peut être maintenue constante.

25 La présente invention sera mieux comprise à l'aide de la description suivante de plusieurs formes de réalisation du dispositif pour la mise en œuvre du procédé suivant l'invention, données à titre d'exemple et représentées au dessin annexé dans lequel :

La figure 1 est un schéma d'une installation pour la récupération de substances
30 à partir d'un bain de rinçage dormant, à l'aide d'une osmose inversée.

La figure 2 est un schéma d'une installation semblable mais dans laquelle un bain de rinçage courant est disposé en aval du bain de rinçage dormant.

- 1 La figure 3 est un schéma d'une installation semblable à celle de la figure 2,
 mais qui peut être combinée avec une installation d'échange d'ions en
 circuit fermé.

5 La référence 10 désigne le bain de traitement, par exemple le bain de galvanisation, dans lequel a lieu le traitement de pièces d'œuvre de différents types. Pour éliminer le liquide de traitement concentré qui est entraîné par un film de liquide adhérant à la pièce d'œuvre, un bain de rinçage 11 est disposé en aval du bain de traitement. Dans ce bain les substances dissoutes sont concentrées. Il s'agit des substances de valeur pour la récupération desquelles est prévu le dispositif décrit ci-dessous. Dans ce but, la solution aqueuse, évacuée du bain dormant 11 au moyen de la conduite 12 dans laquelle sont insérées des pompes 13 servant à augmenter la pression, est amenée vers des cellules d'osmose 14. Le concentré qui y est extrait est traité, en fonction du degré de purification souhaité, dans un étage de purification désigné dans son ensemble par la référence 15, puis est renvoyé complètement ou partiellement, vers le bain de traitement 10, par l'intermédiaire de la conduite 16. Une vanne à trois voies 19 est branchée en amont de l'étage de purification, de sorte qu'éventuellement le concentré peut être renvoyé directement dans le bain de traitement 10, sans passer par l'étage 10 de purification. Le perméat (eau pure) sortant de la cellule d'osmose 14 est renvoyé vers le bain de rinçage 11, par l'intermédiaire de la conduite 18. Pour être enrichi, le concentré peut être envoyé partiellement ou totalement, à partir de la conduite 16, dans la conduite 12, le cas échéant après avoir été rassemblé dans un réservoir, pour être de nouveau admis dans les cellules 15 d'osmose 14.

20 Ce dispositif permet de récupérer presque totalement les substances adhérant aux pièces d'œuvre et tombant dans le bain de rinçage 11. En outre, ce circuit présente l'avantage de permettre une économie d'eau importante. L'osmose inversée dans les cellules d'osmose 14 permet d'éliminer jusqu'à environ 25 90% des substances contenues dans le bain de rinçage dormant à traiter. Les 10% restants ne perturbent pas le processus de rinçage étant donné qu'ils restent dans le circuit fermé de rinçage. La concentration de ces substances ne peut pas augmenter étant donné que le taux d'extraction dans les cellules d'osmose 14 reste toujours le même. En outre, le traitement complet ou 30 partiel de l'eau de rinçage à la sortie du bain 11, par les cellules d'osmose 14, agit sur la concentration résiduelle du bain de rinçage de façon qu'il n'y ait qu'une faible perte par entraînement à la sortie du bain de rinçage dormante 35 vers des bains ultérieurs quelconques.

- 1 Des processus chimiques et physiques peuvent faire apparaître des produits de dégradation qui se trouvent dans le concentré quittant les cellules d'osmose. Il peut s'agir de substances perturbatrices qui sont apparues lors du traitement des pièces d'œuvre, par exemple des produits de dégradation de lustrants ou d'agents mouillants dans les bains de galvanisation. Lors du renvoi du concentré dans le bain de traitement 10 on risque donc d'augmenter la concentration de ces produits de dégradation dans le bain de traitement. Pour séparer ces substances perturbatrices des substances devant être récupérées pour le bain de traitement, on prévoit un étage de purification
- 5 10 15. Lors de la récupération du nickel par exemple l'étage de purification est le siège des processus suivants :
- a) - Précipitation du nickel, lavage du résidu pour éliminer complètement les substances perturbatrices.
- b) - Traitement du concentré au moyen de charbon actif, traitement à l'aide 15 d'agents échangeurs d'ions, adsorption au moyen de résines d'adsorption et/ou
- c) - Traitement par une autre osmose inversée et/ou le cas échéant ultra-filtration (filtration extrêmement fine).
- Dans le schéma représenté dans la figure 2 un autre bain de rinçage 21 est disposé en aval du bain de rinçage dormant. Les éléments identiques à 20 ceux de la figure 1 sont désignés par la même référence. Bien que les substances adhérant aux pièces d'œuvre soient largement éliminées par rinçage dans le premier bain de rinçage dormant, des petites quantités de substances éventuellement de valeur, dont la récupération est intéressante du moins lorsqu'il s'agit de métaux précieux, platine, or etc. - sont encore entraînées 25. On peut faire en sorte que le perméat sortant des cellules d'osmose par la conduite 18 soit envoyé, pour être de nouveau utilisé, dans le bain de rinçage dormant 11 ainsi que dans le bain courant 28. En outre, une conduite 22 est prévue pour envoyer l'eau de rinçage provenant du bain de rinçage 21, vers les cellules d'osmose, par l'intermédiaire d'une vanne à trois voies.
- 30 La figure 3 représente un schéma de l'installation décrite associée à une installation en circuit fermé pour le traitement de l'eau de rinçage. Dans cette installation, l'eau de rinçage est envoyée dans un réservoir collecteur 30 en même temps que d'autres eaux de rinçage provenant de l'installation et est ensuite déminéralisée dans une installation échangeuse d'ions désignée

- 1 dans son ensemble par la référence 31: Un tel traitement du perméat peut
être très utile dans le cas de certaines substances chimiques.

5 Comme on l'a vu précédemment, environ 90% seulement des substances sont
retenues ou extraites dans les cellules d'osmose. La partie restante, repré-
sentant 10% du perméat, ne présente pas la teneur en sels qui existait avant
l'entrée dans les cellules d'osmose. Etant donné que le pouvoir de retenue dans
les cellules d'osmose est différent pour les différents sels ou composés
chimiques, malgré le taux d'extraction élevé des cellules d'osmose, il peut
encore apparaître un enrichissement dans le circuit fermé de récupération.
10 Pour éviter ceci, il est avantageux que le perméat passe dans l'installation
échangeuse d'ions représentée schématiquement dans la figure 3. Si l'on
ne prévoit pas d'installation échangeuse d'ions 31 en circuit fermé, on peut
prévoir dans le circuit d'eau pure 18 des voies échangeuses d'ions (échangeurs
de cations branchés en série avec des échangeurs d'ions), qui sont repré-
15 sentées en pointillés et désignées dans leur ensemble par la référence 32,
soit dans le circuit principal soit en dérivation.

Le courant d'eau pure est envoyé dans le bain 21 et/ou dans le bain dormant
11. L'eau de rinçage provenant du bain 21 peut être envoyée directement
dans le réservoir collecteur 30 pour un traitement ultérieur. Cependant
20 elle peut aussi être envoyée, comme dans la forme de réalisation de la
figure 2, dans les cellules d'osmose 14, dans le cas où il s'agit de substances
chimiques de valeur qu'il est intéressant de récupérer.

L'invention va être illustrée à l'aide d'un exemple de traitement pour la récu-
pération de sels de nickel à partir de bains de rinçage dormants ou courants
25 disposés en amont de bains de galvanisation ou nickel.

Le bain concentré de galvanisation contenant du nickel possède la composition
suivants :

	sulfate de nickel	300 g/l
	chlorure de nickel	60 g/l
30	acide borique	40 g/l

2189523

1 Substances entraînées dans le bain de rinçage dormant :

sulfate et chlorure de nickel	
concentration allant jusqu'à	3500 mg/l
acide borique	500 mg/l

5 Ce bain de rinçage dormant est envoyé dans l'installation d'osmose. Les résultats sont les suivants :

	<u>concentré</u>	<u>perméat</u>
sulfate et chlorure de nickel	7 700 mg/l	65 mg/l
acide borique	650 mg/l	150 mg/l

- 10 Le procédé décrit est utilisable dans de nombreuses applications et n'est pas limité uniquement à la récupération de métaux, tels le nickel ou de métaux précieux. Il peut être utilisé aussi par exemple pour la récupération de protéines ou de lactose à partir du petit lait. Il peut aussi être utilisé de façon avantageuse lorsqu'il est très important pour le déroulement du
- 15 processus de ne pas dépasser une concentration déterminée dans le bain de rinçage, par exemple lorsque cela pourrait conduire à une forte concentration d'une substance chimique attaquant la surface des pièces d'œuvre ou à la formation de taches sur celles-ci par suite d'un dépôt important, comme cela est le cas par exemple dans les bains de galvanisation. Le traitement de
- 20 l'eau de rinçage provenant du bain de rinçage permet de maintenir la concentration constante.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour récupérer des substances de valeur, telles que des métaux, des métaux précieux, à partir de bains de rinçage industriels, caractérisé par le fait qu'il consiste tout d'abord à concentrer le bain de rinçage puis à le soumettre à une osmose inversée.
- 5 - 2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on sépare les substances perturbatrices du concentré obtenu par osmose inversée, par exemple par traitement approprié tel que précipitation, flocculation, adsorption, traitement par échangeurs d'ions ou par filtration.
- 10 - 3 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le concentré est soumis successivement à deux traitements d'osmose inversée.
- 4 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on recycle le concentré en amont des cellules d'osmose.
- 5 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on renvoie le perméat dans le bain de rinçage.
- 15 - 6 - Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'une cellule d'osmose (14) est branchée en aval du bain de rinçage (11 - 21).
- 20 - 7 - Dispositif suivant la revendication 6, caractérisé par le fait qu'une conduite (18) pour le perméat est branchée entre la cellule d'osmose (14) et le bain de rinçage (11 - 21).
- 8 - Dispositif suivant la revendication 7, caractérisé par le fait qu'une installation échangeuse d'ions (32) est insérée dans la conduite (18) pour le perméat.
- 25 - 9 - Dispositif suivant la revendication 7, caractérisé par le fait que la conduite (18) pour le perméat est raccordée au réservoir collecteur (30) d'une installation échangeuse d'ions (31) pour la récupération de l'eau de rinçage.

1 10 - Dispositif suivant la revendication 6, caractérisé par le fait que le bain
de rinçage est un bain dormant.

11 - Dispositif suivant la revendication 6, caractérisé par le fait que le bain
de rinçage est constitué par un bain de rinçage dormant en aval duquel est
5 disposé un bain de rinçage courant.

12 - Dispositif suivant la revendication 6, caractérisé par le fait qu'un
étage de purification (15) est branché dans la conduite de retour (16) pour le
concentré.

13 - Dispositif suivant la revendication 12, caractérisé par le fait qu'une
10 conduite de retour pour le concentré est branchée entre la conduite (16)
pour le concentré et la conduite d'aspiration (12) branchée entre le bain
de rinçage (11, 12) et la cellule d'osmose (14).

14 - Dispositif suivant la revendication 12, caractérisé par le fait qu'un
réservoir intermédiaire est disposé dans la conduite de retour pour le concen-
15 tré.

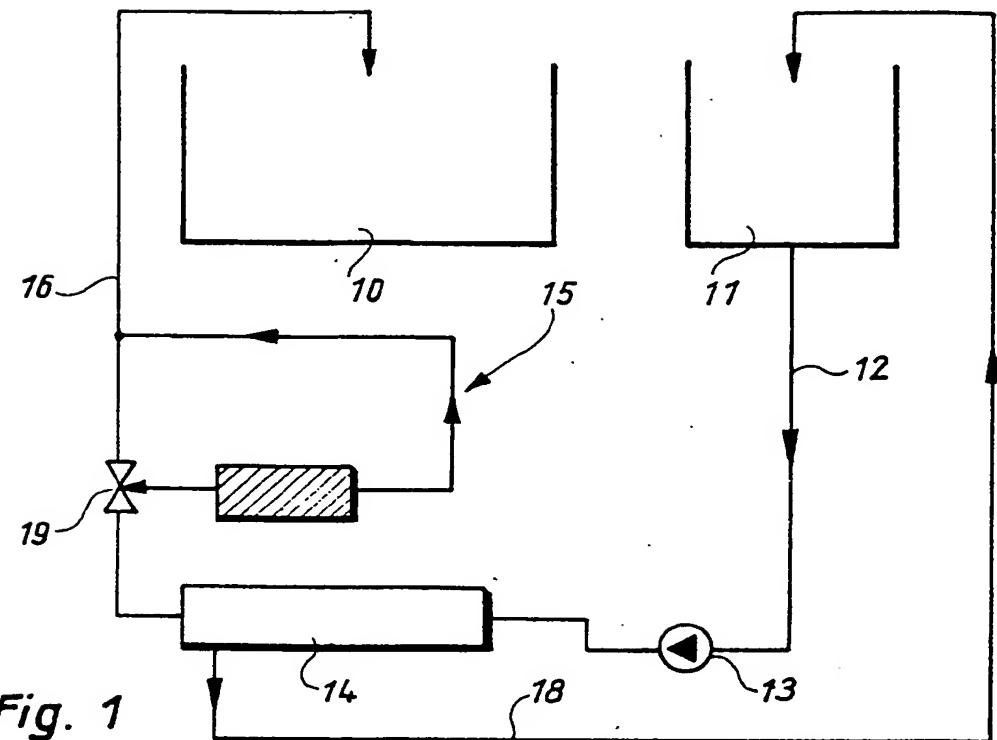


Fig. 1

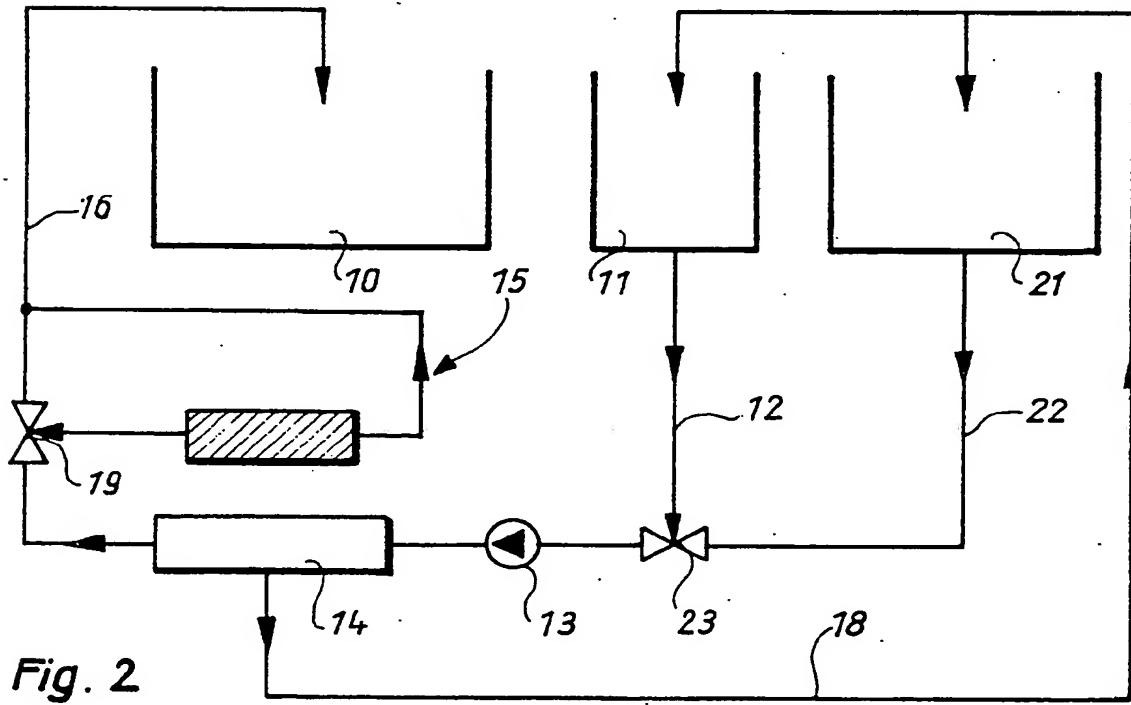


Fig. 2

Fig. 3

